

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-155479

(43)Date of publication of application : 04.09.1984

(51)Int.Cl.

C09J 7/00

C08K 5/00

C08L 23/08

C08L 23/16

(21)Application number : 58-029733 (71)Applicant : NITTO ELECTRIC IND CO

LTD

(22)Date of filing : 23.02.1983 (72)Inventor : ASAKURA KEISUKE

HORI KATSUMI

SHINNO SHINJI

OHASHI NOZOMI

(54) SELF-ADHESIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a self-adhesive material which is flexible and excellent in resistance to weathering, oil, etc., prepared by vulcanizing and forming a self-adhesive composition containing a specified olefinic terpolymer, thermoplastic rubbery elastomer, filler, softener, tackifier, blowing agent and vulcanizing agent.

CONSTITUTION: A self-adhesive composition prepared by adding 5W70pts.wt. thermoplastic rubbery elastomer such as styrene/butadiene/styrene block copolymer, 10W500pts.wt. filler such as talc, 20W300pts.wt. softener such as liquid rubber, 10W200pts.wt. tackifier having a softening point of 50W100°C such as rosin, 3W30pts.wt. blowing agent such as azodicarbonamide and 2W10pts.wt. vulcanizing agent such as dibenzothiazole disulfide to 100pts.wt. olefinic terpolymer obtained by copolymerization of ethylene, an α -olefin (e.g. 1-butene) and a polyene with non-conjugated double bonds (e.g. dicyclopentadiene), is formed into sheet, followed by preheating at 80W130°C for 10W60min and heating at 120W200°C for 10W120min for vulcanization and foaming.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—155479

⑤ Int. Cl.³

C 09 J 7/00

C 08 K 5/00

C 08 L 23/08

23/16

識別記号

C A M

庁内整理番号

6770—4 J

6681—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月4日

発明の数 1

審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ 粘着体

① 特 願 昭58—29733

② 出 願 昭58(1983)2月23日

⑦ 発 明 者 朝倉敬副

茨木市下穂積1丁目1番2号日

東電気工業株式会社内

⑧ 発 明 者 堀勝美

茨木市下穂積1丁目1番2号日

東電気工業株式会社内

⑦ 発 明 者 新野信二

茨木市下穂積1丁目1番2号日

東電気工業株式会社内

⑧ 発 明 者 大橋望

茨木市下穂積1丁目1番2号日

東電気工業株式会社内

⑨ 出 願 人 日東電気工業株式会社

茨木市下穂積1丁目1番2号

⑩ 代 理 人 弁理士 祢宜元邦夫

明 細 書

1. 発明の名称

粘着体

2. 特許請求の範囲

(1) エチレンと α -オレフィンと非共役二重結合を有するポリエンとを共重合させてなるオレフィン系ターポリマーに熱可塑性ゴム弾性体を添加してなるブレンドポリマーを主剤とし、充填剤、軟化剤、粘着付与剤、発泡剤および加硫剤を含む粘着体組成物を加熱により加硫しかつ発泡させてなる粘着体。

(2) 熱可塑性ゴム弾性体がスチレン系ブロック共重合体である特許請求の範囲第(1)項記載の粘着体。

(3) 熱可塑性ゴム弾性体をオレフィン系ターポリマー100重量部に対して5~70重量部添加する特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の粘着体。

(4) 粘着体組成物が、オレフィン系ターポリマー100重量部に対して充填剤10~500重量

部、軟化剤20~300重量部、軟化点が50~120℃である粘着付与剤10~200重量部、発泡剤3~30重量部および加硫剤2~10重量部を含むものである特許請求の範囲第(1)~(3)項のいずれかに記載の粘着体。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、粘着テープまたは粘着シートとして用いられる発泡構造を有する粘着体に関するものである。

従来、この種の粘着体として樹脂ないしゴムからなる発泡体を支持体としてこの一面もしくは両面に粘着剤層を設けたものが知られている。前記粘着体はあらかじめ所定の発泡体を形成し、これに粘着剤を塗工して得られるが、発泡体と粘着剤層との層間剝離を起こしやすく、前記粘着体を被着体から剝離する際にのり残しを生じる等の欠点があつた。

この発明者らはすでに、付加反応により改質されたオレフィン系ターポリマーを用いて発泡体を形成し、この発泡体を支持体とすることにより前

記欠点が改善された発泡構造を有する粘着体を提供している。しかしながら、この方法では前記付加反応を高温で長時間行わなければならない生産性が悪いという欠点があった。

この発明は上記のような従来技術の欠点を持たない発泡構造を有する粘着体を提供することを目的としてなされたものである。

すなわち、この発明は、エチレンと α -オレフィンと非共役二重結合を有するポリエンとを共重合させてなるオレフィン系ターポリマーに熱可塑性ゴム弾性体を添加してなるブレンドポリマーを主剤とし、充填剤、軟化剤、粘着付与剤、発泡剤および加硫剤を含む粘着体組成物を加熱により加硫しかつ発泡させてなる粘着体に係るものである。

この発明の粘着体は発泡体自体が粘着性を有する粘着性発泡体であり、従来の発泡構造を有する粘着体が発泡体を支持体としてその一面もしくは両面に粘着剤層を設けているのとは異なる新規なものである。

この発明におけるオレフィン系ターポリマーを

然ゴム、アクリルゴム、ブチルゴム、クロロブレンゴムなどを用いてもよい。

これら熱可塑性ゴム弾性体の添加量は、前記オレフィン系ターポリマー100重量部に対して通常は5〜70重量部、好ましくは10〜50重量部とするのがよく、5重量部未満では粘着体として必要な粘着性や凝集性を得ることができず、70重量部を超えるとオレフィン系ターポリマー本来の特性が失われ、加熱時の発泡性が悪くなり良好な発泡体が形成されないため好ましくない。

この発泡体における粘着体組成物には、前記主剤の他に充填剤、軟化剤、粘着付与剤、発泡剤および加硫剤が含まれる。

前記充填剤としては、主剤であるブレンドポリマーに均一に分散ないしは相溶しうるクレー、タルク、カーボン、シリカ、炭酸カルシウムなどが用いられる。これらの充填剤によつて良好な成形性と適宜の機械的強度が付与される。この使用量は、前記オレフィン系ターポリマー100重量部に対して10〜500重量部の範囲とするのがよ

得るために使用する α -オレフィンとしてはプロピレンもしくは1-ブテンが挙げられる。また、非共役二重結合を有するポリエンとしてはジシクロペンタジエン、1.5-シクロオクタジエン、1.1-シクロオクタジエン、1.6-シクロデカジエン、1.7-シクロデカトリエン、1.5.9-シクロデカトリエン、1.4-シクロヘプタジエン、1.4-シクロヘキサジエン、ノルボルナジエン、メチレンノルボルネン、2-メチルペンタジエン-1.4、1.5-ヘキサジエン、1.6-ヘプタジエン、メチルテトラヒドロインデン、1.4-ヘキサジエンなどの環状もしくは非環状ポリエンが広く包含される。

前記オレフィン系ターポリマーに添加される熱可塑性ゴム弾性体としては、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体などのスチレン系ブロック共重合体が好適に用いられるが、その他スチレン-ブタジエンゴム、天

い。前記使用量が少なすぎると均一な発泡体が形成されにくく、多すぎると得られた^{粘着体の}粘着性を低下させるために好ましくない。

前記軟化剤は、粘着付与剤とともに発泡体自体に粘着性を付与し粘着体として機能させるために必要であり、比較的粘度の高いポリブデン、低分子量ポリイソブチレン、液状ゴムなどのゴム系軟化剤が好適に用いられる。その使用量は、前記オレフィン系ターポリマー100重量部に対して20〜300重量部とするのがよく、前記使用量が少なすぎると発泡体表面の粘着性が低くなる傾向があり、多すぎると加工性や使用時の取扱いに問題が生じやすい。

前記粘着付与剤としては、一般に粘着付与剤として用いられるテルペン樹脂、石油系炭化水素樹脂、クマロン樹脂、ロジンならびにその誘導体などが挙げられる。これらの中でもその軟化点が50〜120℃であるものが好適に用いられる。軟化点が低すぎるものを使用すると粘着体の接着性が悪くなるため好ましくない。その使用量は、前記

オレフィン系ターポリマー100重量部に対して10～200重量部とするのがよい。前記使用量が少なすぎると発泡体表面の粘着性が不十分となり、多すぎると粘着体の耐熱性が低下するため好ましくない。

前記発泡剤としては、ニトロソペンタメチレンテトラミンのようなニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ系化合物、4・4'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド、パラトルエンスルホンヒドラジドのようなヒドラジド化合物を使用できる。その使用量は、前記オレフィン系ターポリマー100重量部に対して3～30重量部とするのがよく、前記使用量が少なすぎると発泡が不十分となり均一な発泡体を得がたく、多すぎると使用量に応じた発泡倍率のものは得られず不経済である。

前記加硫剤は、発泡体を架橋構造として耐久性を向上させるために必要であり、イオウ、亜鉛華、キノンジオキシムなどの一般の加硫剤が使用できる。その使用量は、下記に述べる加硫促進剤を併

用するかどうかによつても異なるが、通常は前記オレフィン系ターポリマー100重量部に対して2～10重量部とするのがよい。前記使用量が少なすぎると発泡体の架橋が不十分となり、前記効果が得られず、多すぎると発泡体が硬くてもろいものとなり粘着テープ、粘着シートとしたときの柔軟性が損なわれる。

前記加硫剤には、その種類に応じて適当な加硫促進剤を併用することができる。このような加硫促進剤としては、例えばジベンゾチアゾールジスルフィド、テトラチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛などが挙げられる。

この発明における粘着体組成物には、上記成分以外に必要なに応じてジフェニルアミン系、P-ジフェニルアミン系、キノリン系などの老化防止剤、酸化チタン、ベンガラ、フタロシアニン顔料、アゾ顔料などの着色剤を適量含ませてもよい。

上記のように配合された粘着体組成物を押出機等によりフィルム状またはシート状に成形したの

ち、通常は80～130℃で10～60分間予備加熱し、さらに120～200℃で10～120分間加熱して加硫しかつ発泡させて粘着性を有する発泡体すなわちこの発明の粘着体を得られる。

第1図に示すようにこの粘着体1はその両面に粘着性を持つため通常はその片面にセパレーター2を設けて巻き取るとよい。なお、前記粘着体を製造する際に、第2図に示すように不織布、紙、合成樹脂などの基材を中間層3として使用してもよい。

このようにして得られた粘着体は、その厚みが発泡前の厚みの通常1.5～5倍、好適には2～4倍程度であり、0.25～0.8g/cm²程度の密度を有し、発泡体としては高密度のものである。

この発明の粘着体は従来の発泡構造を有する粘着体とは異なり発泡体自体が粘着性を有するものであるため次に挙げるような利点がある。

1) 発泡体と粘着剤層とが一体化しているので層間剥離を生じることがなく、被着体から粘着体を剥離する際に被着体表面にのり残しを生じること

とがない。

2) 発泡体自体が粘着性を有するので製造時には粘着体組成物を加熱して発泡させるだけでよく製造工程の省力化ができる。

3) 粘着体が柔軟であるので微細な凹凸のある被着体に対してなじみやすい。

4) オレフィン系ターポリマーを使用し加硫しているので耐候性、耐熱性ととも耐油性や耐疲労性にも優れる。

5) 未加硫の粘着剤層を設けた粘着体と比べてのりはみ出しがなく耐反発性がよい。

6) 粘着体が柔軟で伸びがよいため被着体の動きに対してもよく追従するのでシール特性がよい。

次にこの発明の実施例を記載する。なお、以下において部とあるのは重量部を意味する。

実施例1～5および比較例1

エチレン-プロピレン-エチリデン
ノルボルネンターポリマー(三井石油
化学社製EPT#4045)

100部

亜鉛華

5部

第 1 表

| | |
|-----------------------------------|---------|
| ステアリン酸 | 1 部 |
| 重質炭酸カルシウム | 1 5 0 部 |
| カーボン (S R F) | 1 0 部 |
| ポリブテンHV-300 (日石化学 社製ポリブテン系軟化剤) | 1 0 0 部 |
| イオウ | 2 部 |
| ジベンゾチアゾールジスルフィド | 2 部 |

上記配合組成物にさらに次の第1表に示す成分をそれぞれ加えて混練し、粘着体組成物とした。

なお、第1表中SIS共重合体とあるのはスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体 (スチレン/イソプレンの重量比: 14/86) を表わす。

第 1 表

| | 実 施 例 | | | | | 比較例 |
|--------------------------|-------|----|-----|----|----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 |
| ニトロソペンタメ メチレンテトラミン | 10 | 10 | 8 | 8 | 8 | 10 |
| SIS共重合体 | 20 | 40 | 20 | 20 | 20 | - |
| 石油系炭化水素樹 脂 (軟化点 100℃) | 50 | 50 | 100 | - | - | 50 |

第 2 表

| | 発泡倍率 (倍) | 密 度 (g/cm ³) | 接着力 (g/15mm) | 引張強さ (kg/cm ²) | 伸 び (%) |
|-------|-------------|-----------------------------|-----------------|-------------------------------|------------|
| 実施例 1 | 3.4 | 0.305 | 2560 | 0.36 | 529 |
| 実施例 2 | 2.6 | 0.440 | 2080 | 0.52 | 967 |
| 実施例 3 | 3.0 | 0.391 | 2770 | 0.50 | 1920 |
| 実施例 4 | 3.1 | 0.369 | 3070 | 0.82 | 1630 |
| 実施例 5 | 3.0 | 0.370 | 3240 | 0.99 | 2060 |
| 比較例 1 | 4.0 | 0.268 | (※) | 2.85 | 608 |

(※) 低すぎて測定不能

なお、第2表における発泡倍率とは発泡後のシート厚みを発泡前のシート厚みで除した値を表わす。

また、接着力は、粘着シートを15mm幅に切断したものをSUS304ステンレス板にはり付けて180度引きはがし法によつて測定した。

引張強さおよび伸びは、JIS-Z-0237 の試験方法によつて測定した。

前記実施例5で得られた粘着シート (厚さ6mm)

| | 実 施 例 | | | | | 比較例 |
|--------------------------|-------|---|---|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 |
| 水素添化ロジンエ ステル (軟化点70℃) | - | - | - | 100 | - | - |
| テルペン系樹脂 (軟化点 115℃) | - | - | - | - | 100 | - |

上記粘着体組成物を押出機にて全厚1mmのシート状物とした。ただし、実施例5については全厚2mmとした。このシート状物を100℃で20分間予備加熱したのち150℃で30分間加熱して発泡かつ加硫させ粘着シートを得た。

このようにして得られた粘着シートは次の第2表に示すような特性を有していた。

と市販されている発泡体付き粘着シート (比較例2) について保持力および反発性を調べ、その結果を次の第3表に示した。

なお、前記発泡体付き粘着シートは、密度0.11g/cm³、180度引きはがし接着力1170g/15mm、厚さ6mmのオレフィン系ターポリマーを主成分とする発泡体を支持体としてその両面に未加硫のブチルゴム系粘着剤を塗工したものである。

第 3 表

| | | 実施例 5 | 比較例 2 |
|-------------|-----------|-------|----------|
| | | | |
| 保持力 (分) | 20℃×1200g | >30 | 5.3 (※1) |
| | 40℃×800g | >30 | 3.6 (※1) |
| 反 発 性 | 10mm | ○ | × (※1) |
| | 20mm | ○ | × (※1) |
| | 30mm | ○ | ○ (※2) |
| | 40mm | ○ | ○ (※2) |

(※1) のり残り、(※2) 約1mmのりずれ

なお、保持力は、第3図に示すように粘着シートを6mm×30mm×30mmに切断したものを試料4とし、天板 (アルミ板) 5 に貼り付け、さらに

る方法を示す斜視図である。

特許出願人 日東電気工業株式会社

代理人 弁理士 祢 宜 元 邦 夫



下面にはアルミ板 6 を貼り付けて所定温度で所定の
おもり 7 をつるし、界面 8 ないしは 8' から物体
がはがれ落ちるまでの時間を測定した。

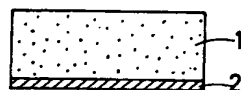
また、反発性とは、第 4 図に示すように粘着シ
ートを 6 mm × 6 mm × 2 mm に切断したものを試料 4
とし、貼り付け距離を 10 mm、20 mm、30 mm、
40 mm として被着体 (アルミ製) 9 に貼り付けて
70℃で 24 時間放置したのちの試料 4 のはがれ
の状態を調べたものである。第 3 表において○は
はがれが生じなかったもの、×ははがれが生じた
ものを表わす。

上記第 2 表および第 3 表に示す試験結果からこ
の発明の粘着体は粘着テープ、粘着シートとして
充分な接着力と引張強さを持つとともに伸びがよ
く、また耐反発性にもすぐれていることがわかる。

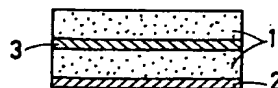
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は粘着体の片面にセパレーターを設けた
断面図、第 2 図は上記粘着体に支持体の中間層を
設けた場合の断面図、第 3 図は保持力の測定方法
を説明するための断面図、第 4 図は反発性を調べ

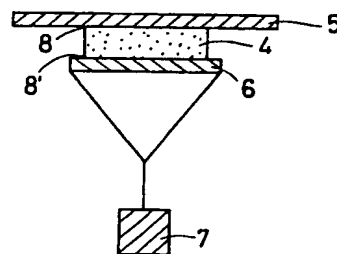
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

